

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

542 825

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/106332 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 417/06**,
A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000943

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Februar 2004 (03.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 23 970.7 27. Mai 2003 (27.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÖTTEL, Otto**
[DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH).
BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19,
CH-3182 Ueberstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

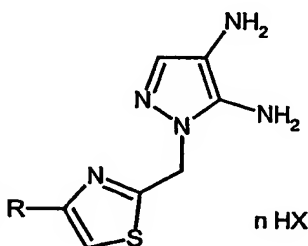
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL THIAZOLYLMETHYL PYRAZOLES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE
THEREOF IN DYES FOR KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung: NEUE THIAZOLYLMETHYL-PYRAZOLE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN
VERWENDUNG IN FÄRBEMITTELN FÜR KERATINFASERN



(I)

(57) Abstract: Disclosed are 4,5-diaminopyrazoles of general formula (I), wherein
R represents a straight-chain or branched C1-C6 alkyl group, an unsubstituted
phenyl group, or a singly or multiply substituted phenyl group, the substituents
on the phenyl group being independently selected among a halogen atom, a
C1-C6 carboxylic acid ester group, a straight-chain or branched C1-C6 alkoxy
group, a straight-chain or branched C1-C6 alkoxy group that is interrupted by two
heteroatoms, a hydroxyethoxy group, a dihydroxypropoxy group, or a nitrile group.
Also disclosed are oxidation dyes for keratin fibers, which contain the inventive
compounds, and a method for producing said compounds.

(57) Zusammenfassung: 4,5-Diaminopyrazole der allgemeinen Formel (I), worin R eine geradkettige oder verzweigte eine C1-C6-Alkylgruppe, eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine einfach oder mehrfach substituierte Phenylgruppe darstellt, worin die Substituenten an der Phenylgruppe unabhängig voneinander ausgewählt werden können aus einem Halogenatom, einer C1-C6-Carbonsäureestergruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochenen geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer Hydroxyethoxygruppe, einer Dihydroxypropoxygruppe oder einer Nitrilgruppe; diese Verbindungen enthaltende Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern sowie Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

WO 2004/106332 A1

B e s c h r e i b u n g

Neue Thiazolylmethyl-pyrazole, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Färbemitteln für Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind neue 4,5-Diamino-pyrazole sowie deren physiologisch verträgliche Salze mit organischen oder anorganischen Säuren. Ein weiterer Gegenstand ist die Herstellung dieser Verbindungen sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Farbstoff-Vorstufen in oxidativen Färbemitteln für Keratinfasern.

Auf dem Gebiet der traditionellen Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche kosmetische Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwickler- und Kupplersubstanzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels. Von besonderer Bedeutung sind nach wie vor Haarfärbemittel zur Färbung im Naturtonbereich. Daneben lassen sich durch Kombination geeigneter Oxidationsfarbstoff-Vorstufen auch zeitgemäß modische Farbnuancen erzeugen. Gegenwärtig im Modetrend liegen neben abgewandelten Naturtönen, wie beispielsweise Brauntönen mit ausgeprägten Aubergine- oder Kupfer-Nuancen, auch leuchtende Rottöne.

Neben der Erzeugung von Farbeffekten werden an Oxidationsfarbstoffe, die zur Behandlung menschlicher Haare vorgesehen sind, zunehmend höhere Anforderungen gestellt. Die Farbstoffe müssen einerseits in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sowie nicht sensibilisierend sein. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplerkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Ferner wird für die erzielten Haarfärbungen eine gute Licht-, Schweiß-, Dauerwell-, Säure-, Basen- und Reibeechtheit gefordert. In jedem Fall müssen solche Haarfärbungen unter den heute üblichen Alltagsbedingungen mindestens vier bis sechs Wochen stabil bleiben.

Zur Abdeckung des zunehmend wichtigen Rotbereichs wurde bisher hauptsächlich 4-Aminophenol als Entwickler eingesetzt. Wegen Bedenken in Bezug auf die physiologische Verträglichkeit des 4-Aminophenols wurden als Alternative auch Pyrimidinderivate eingesetzt, die allerdings in färberischer Hinsicht nicht zufriedenstellen konnten. Schließlich wurden in der DE-A 42 34 885 und DE-A 42 34 887 Pyrazolderivate beschrieben, die intensive Rottöne lieferten.

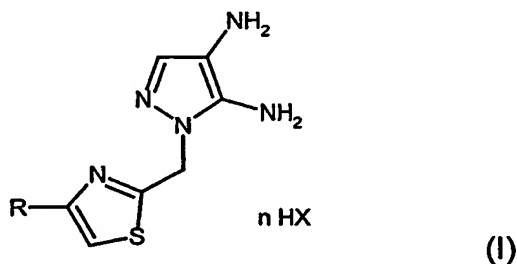
Die vorgenannten Pyrazole ergeben überaus brillante und farbsatte Nuancen; infolge der hohen Deckkraft der Pyrazolfarbstoffe erhält man in der Regel jedoch sehr plakativ gefärbte Haare. Wenn allerdings nicht die satten Farben, sondern eher Farbreflexe des gleichen Farbtons gefragt sind, die sehr gut im Gegenlicht sichtbar werden -der Fachmann spricht hier von einer "transparenten Haarfarbe"- kann diesem Wunsch mit den bisher bekannten Pyrazolen kaum entsprochen werden. Der Grund hierfür liegt vor allem darin, dass Transparenz-Effekte nicht einfach dadurch erzielt werden können, dass man in den Farbmassen eine geringere Menge an Farbstoff-Vorstufen verwendet oder die Farbmassen stärker als üblich verdünnt. Mit dieser Maßnahme werden bei farbstarke Verbindungen meist sehr uneinheitliche und für den Kunden kaum zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. In der Praxis zeigt sich dieses Problem im unterschiedlichen Aufziehverhalten von Farbstoffen, was beispielsweise durch die graduell unterschiedliche Haarbeschaffenheit zwischen ungeschädigtem Haaransatz und geschädigten Haarspitzen verursacht werden kann. Eine ungleichmäßige Anfärbung der Haare wird

insbesondere dann beobachtet, wenn beim Waschen der Haare die Farbstoffe aus den stärker geschädigten Haarpartien dem Grad der Haarschädigung entsprechend stärker ausgewaschen werden. Zusammen mit dem in der Regel intakten Haaransatz wird im ungünstigen Fall ein unnatürliches, ungleichmäßiges und völlig unbefriedigendes Färbeergebnis erhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorstehend beschriebene Problematik zu lösen und neue Farbstoffvorstufen für das oxidative Färbesystem zur Verfügung zu stellen, die neben einem guten Aufziehverhalten und einer guten Auswaschfestigkeit gleichzeitig „transparente Haarfärbungen“ ermöglichen.

Es wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte 4,5-Diaminopyrazole die vorstehende Aufgabe in hervorragender Weise erfüllen.

Gegenstand der Erfindung sind neue 4,5-Diaminopyrazole der allgemeinen Formel (I)

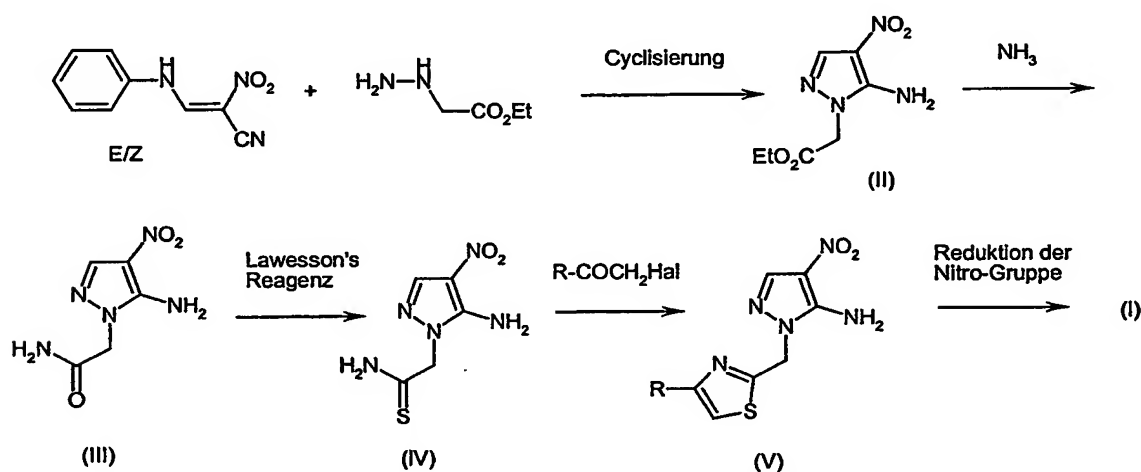


worin R eine geradkettige oder verzweigte eine C1-C6-Alkylgruppe, eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine einfach oder mehrfach substituierte Phenylgruppe darstellt, worin die Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt werden können aus einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer C1-C6-Carbonsäureestergruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe (die gegebenenfalls durch ein oder zwei

Hetero-atome unterbrochen sein kann), einer Hydroxyethoxygruppe, einer Dihydroxypropoxygruppe oder einer Nitrilgruppe.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich beispielsweise nach dem folgenden Schema 1 herstellen:

Schema 1



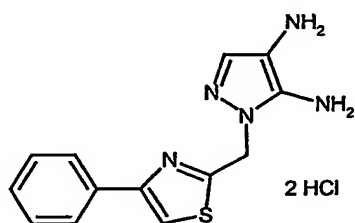
Dazu wird (2E/Z)-3-anilino-2-nitro-2-propennitril, hergestellt nach O. S. Wolfbeis, Chem. Ber. 114 (11), 3471 (1981), mit Hydrazino-essigsäure-ethylester cyclisiert und durch Aminolyse der Estergruppe die Carbonamidgruppe erzeugt. Anschließend erfolgt mittels Lawesson's Reagenz (= 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-dithion) die Umwandlung zur Thioamid-Funktion, aus der sich die Seitenketten-Heterocyclen durch Umsetzung mit entsprechenden Halogenomethyl-arylketonen aufbauen lassen. Nach der Reduktion der Nitrogruppe am Pyrazolring können die erfindungsgemäßen Produkte isoliert werden.

Wegen der ausgeprägten Oxidationsempfindlichkeit der 4,5-Diaminopyrazole werden die Verbindungen in vorteilhafter Weise nicht als freie Basen, sondern als Säureaddukte isoliert. Die so erhaltenen Salze sind

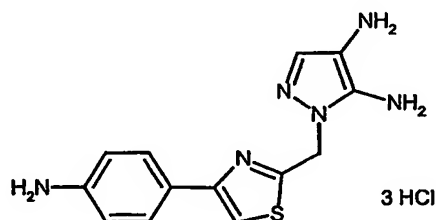
weitgehend oxidationsunempfindlich und ermöglichen dadurch eine einfachere Handhabung der Verbindungen.

Als Säuren können anorganische oder organische Säuren eingesetzt werden, wobei Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Zitronensäure und Weinsäure bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Salzsäure und Schwefelsäure.

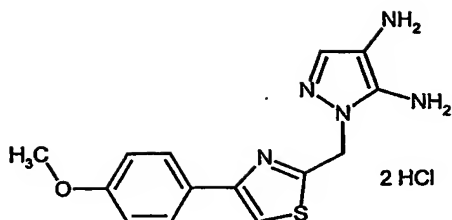
Als Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel (I) sind insbesondere zu nennen:



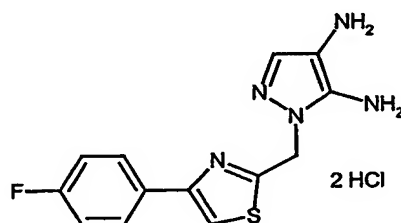
1-[(4-Phenyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1a**)



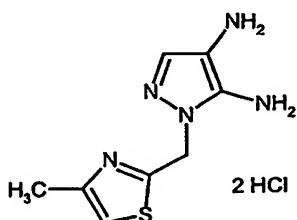
1-[[4-(4-Aminophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid (**1b**)



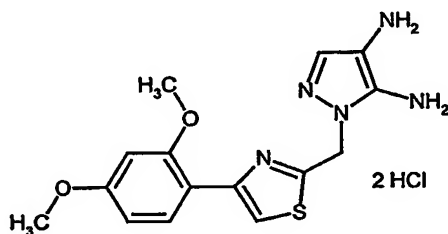
1-[[4-(4-Methoxyphenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1c**)



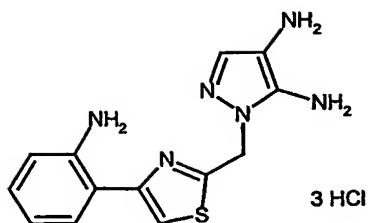
1-[[4-(4-Fluorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1d**)



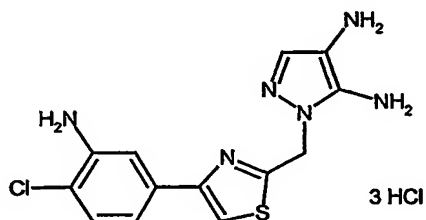
1-[(4-Methyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1e**)



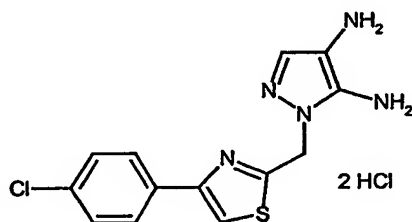
1-[[4-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1f**)



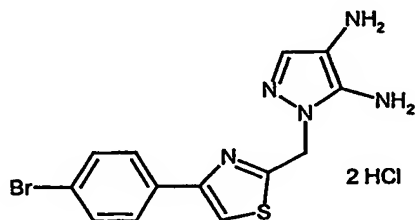
1-[[4-(2-Aminophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid (**1g**)



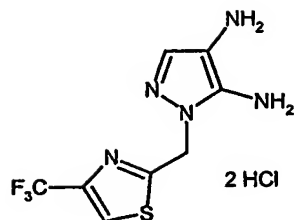
1-[[4-(3-Amino-4-chlorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid (**1h**)



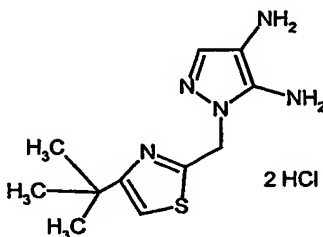
1-[[4-(4-Chlorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1i**)



1-[[4-(4-Bromophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1j**)



1-[(4-Trifluoromethyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1k**)



1-[(4-*t*-Butyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (**1l**)

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich hervorragend als Farbstoff-Vorstufen im oxidativen System zum Färben von Keratinfasern.

Ein weiterer Gegenstand der gegenwärtigen Erfindung ist daher die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) in Färbemitteln für Keratinfasern, beispielsweise Wolle, Seide oder Haaren, insbesondere menschlichen Haaren.

Obwohl sich die Verbindungen der Formel (I) insbesondere für die Verwendung zur Färbung von Keratinfasern eignen, ist es prinzipiell auch möglich mit diesen Verbindungen andere natürliche oder synthetische Fasern, beispielsweise Baumwolle oder Nylon 66, zu färben.

Die Verbindung der Formel (I) kann sowohl alleine als auch in Kombination mit bestimmten bekannten Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen, die in oxidativen Färbesystemen zur Färbung von Fasermaterialien üblicherweise verwendet werden, eingesetzt werden. Die Einsatzmenge der 4,5-Diaminopyrazole der Formel (I) beträgt in der Farbträgermasse etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 15 Gewichtsprozent.

Als geeignete Kupplersubstanzen können insbesondere genannt werden: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol,

3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, oder deren Salze.

Zur Herstellung von speziellen Nuancen oder dezenteren Tönen mit modischen Reflexen kann es besonders vorteilhaft sein, Verbindungen der Formel (I) in Kombination mit zusätzlichen Entwicklersubstanzen einzusetzen. Als Entwicklersubstanzen kommen Paraphenylendiamine, Paraaminophenole sowie weitere 4,5-Diamino-pyrazole oder deren Salze in Betracht. Insbesondere sind die folgenden Entwicklersubstanzen zu nennen:

1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylen-diamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol,

1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxy-methyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methyl-phenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol, 1,2-Bis-(4,5-diamino-1H-pyrazol-1-yl)-ethan, 1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol, 4,5-Diamino-1-(2-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2,4-dimethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2,5-dimethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-ethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-isopropylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrazol, 1-(4-Amino-phenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol, 1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-pyridinyl)-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-methyl-phenol, oder deren Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können selbstverständlich auch in Kombination mit üblichen direktziehenden anionischen, kationischen oder neutralen Farbstoffe verwendet werden. Zu den bevorzugten anionischen Farbstoffen zählen beispielsweise 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure)

(CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13, Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanaminium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro-[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)-

phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure natriumsalz Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

Zu den bevorzugten kationischen Farbstoffen zählen beispielsweise 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris(4-amino-3-methylphenyl)-carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Bis[4-(diethyl-

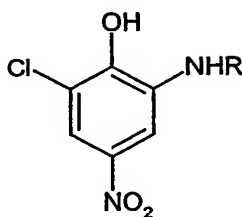
amino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI42040; Basic Green No. 1).

Zum besseren Farbausgleich und zur Erzeugung von speziellen Nuancen besonders bewährt haben sich nichtionische Farbstoffe aus der Gruppe 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-

dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoessäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoessäure, 2-Chlor-6-methylamino-4-nitrophenol 2-Chlor-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-nitrophenol, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-5-dimethylamino-benzoessäure (HC Blue No. 13), 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfo-phenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-

nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Amino-phenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-((4-(Acetylamino)phenyl)-azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

Aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffe besonders zu erwähnen sind 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol und Farbstoffe der allgemeinen Formel (II),



Formel (II)

worin R Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl bedeutet.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Kombinationen der Verbindungen der Formel (I) mit oxidativen Haarfarbvorstufen und/oder direktziehenden Farbstoffen werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse appliziert.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft weiterhin ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, das durch Vermischen einer Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens eine Verbindung der Formel (I) sowie gegebenenfalls weitere Farbstoffvorstufen und/oder direktziehende Farbstoffe enthält.

In diesem gebrauchsfertigen Färbemittel sind die Verbindungen der Formel (I) sowie die Farbvorstufen in einer Gesamtkonzentration von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 und 6 Gewichtsprozent, enthalten. Die Gesamtkonzentration an direktziehenden Farbstoffen beträgt etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Darüber hinaus können in der Farbträgermasse sowie dem Färbemittel noch Antioxidantien, Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Konservierungsstoffe, Verdicker, Pflegestoffe und andere kosmetische Zusätze vorhanden sein.

Die Zubereitungsform für die Farbträgermasse sowie für das gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze für Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gele sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder

Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet. Bezogen auf die Farbträgermasse sind dies zum Beispiel Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird durch Mischen der Farbträgermasse mit einem flüssigen Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumbromat in Form einer 1 bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung in Betracht, wobei Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt wird.

Die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel werden hierbei im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:3 miteinander vermischt, wobei ein Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:2 besonders bevorzugt ist.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Haarfärbemittel stellt sich bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten Farbträgermasse mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels beträgt etwa 3 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10,5.

Für die Einstellung des jeweiligen pH-Wertes der Farbträgermasse und des Oxidationsmittels können je nach dem gewünschten pH-Wert verdünnte organische oder anorganische Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure, Ascorbinsäure und Milchsäure, oder Alkalien wie zum Beispiel Monoethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Ammoniak, Natronlauge, Kalilauge und Tris(hydroxymethyl)amino-methan, verwendet werden.

Nach der Vermischung der vorstehend beschriebenen Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel wird eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm des erhaltenen gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittels auf das Haar aufgetragen.

Man läßt das erfindungsgemäße Haarfärbemittel etwa 10 bis 45 Minuten bei 15 bis 50 Grad Celsius, vorzugsweise 30 Minuten bei 40 Grad Celsius, auf das Haar einwirken und spült dann das Haar mit Wasser aus. Gegebenenfalls wird das Haar im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer verdünnten schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure nachgespült. Abschließend wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung der Thiazolyl-methyl-pyrazole der Formel (I)

Stufe 1: (5-Amino-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-essigsäureethylester (II)

Zu einer Suspension von 37,75 g (200 mmol) (2-E/Z)-3-anilino-2-nitro-2-propennitril und 46,36 g (300 mmol) Hydrazinoessigsäure-ethylester-hydrochlorid in 250 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man bei 4°C unter Rühren 155 ml Diisopropylethylamin. Man rührt 1 Stunde lang bei dieser Temperatur weiter, gibt dann 130 ml Methanol zu und erhitzt anschließend für 18 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen werden ca. 200 ml abdestilliert, der Rückstand wird auf 500 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und das erhaltene Gemisch zweimal mit je 500 ml Essigester extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Essigesterphasen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wird auf ca. 100 ml eingeeengt und bis zur Kristallisation mit Hexan versetzt. Man läßt auskristallisieren, saugt ab, und trocknet im Vakuum bei 40 °C.

Ausbeute: 19,8 g (46%)

M_r = 214,18 (C₇H₁₀N₄O₄)

MS (APCI⁺): 215 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,93 (s, Pyrazol-H); 7,59 (s, NH₂); 4,89 (s, NCH₂); 4,16 (q, J = 7,1, OCH₂); 1,22 (t, J = 7,1, CH₃).

Stufe 2: (5-Amino-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-acetamid (III)

Zu einer Lösung von 17,3 g (80 mmol) des (5-Amino-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-essigsäureethylesters aus Stufe 1 in 100 ml Methanol werden 100 ml 4N methanolische Ammoniaklösung zugegeben. Nach etwa 5 Minuten Rühren setzt Kristallisation ein. Man läßt über Nachtiterrühren, saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Methanol nach und trocknet im Vakuum bei 40 °C.

Ausbeute: 13,6 g (99%) farblose Kristalle

M_r = 185,14 (C₅H₇N₅O₃)

MS (APCI⁺): 186 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,88 (s, Pyrazol-H); 7,50, 7,47, 7,28 (3s, 2 NH₂); 4,60 (s, CH₂).

Stufe 3: (5-Amino-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-thioacetamid (IV)

Zu einer Lösung von 10 g (54 mmol) des (5-Amino-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-acetamids aus Stufe 2 in 150 ml Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur 26,2 g (65 mmol) Lawesson's Reagenz zugesetzt und die Reaktionsmischung unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 Stunde wird die Reaktionsmischung abgekühlt, über Kieselgel filtriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt auskristallisiert. Absaugen des Rückstandes und Trocknen im Vakuum bei 40 °C ergeben 9,9 g eines blaßgelben Pulvers.

M_r = 201,20 (C₅H₇N₅O₂S)

MS (APCI⁺): 202 [M+H]⁺

¹H-NMR (CD₃OD): 7,91 (s, Pyrazol-H); 4,97 (s, CH₂).

Stufe 4: 4-Nitro-5-amino-1-thiazolyl-verbindungen der Formel (V)

Eine Lösung von 1 g (5 mmol) des (5-Amino-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-thioacetamids aus Stufe 3 in 20 ml Tetrahydrofuran/ Isopropanol 1:1 wird mit 6 mmol Halogenomethyl-aryl/alkyl-ke-ton versetzt und 5 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und Eindampfen der Reaktionsmischung wird im Zweiphasensystem, bestehend aus 20 ml gesättigter Natriumhydrogen-carbonat-Lösung und 20 ml Essigester, extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und über wenig Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird auf ca. 5 ml aufkonzentriert und durch Zugabe von Ether werden die jeweiligen Produkte auskristallisiert.

Die Verbindungen verhalten sich dünnschichtchromatographisch einheitlich. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 40 °C erhält man die Nitroverbindungen der Formel (V) in reiner Form. Nachfolgend sind analytische Daten exemplarisch ausgewählter Nitroverbindungen der Formel (V) wiedergegeben:

a) R = Phenyl [C₁₃H₁₁N₅O₂S; M_r = 301,32]

MS (APCI⁺): 302 [M+H]⁺

¹H-NMR (CDCl₃): 7,89 (s, 1H); 7,86-7,82 (m, 2H); 7,53-7,39 (m, 4H); 6,76 (br. s, NH₂); 5,48 (s, CH₂)

b) R = 4-OMethyl-Phenyl [C₁₄H₁₃N₅O₃S; M_r = 331,35]

MS (ESI⁺): 332 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 8,0 (s, 1H); 7,89 (s, 1H); 7,84, 6,98 (AB, J = 8,8, 4H); 7,71 (s, 2H); 5,61 (s, CH₂); 3,78 (s, OMe)

c) R = Methyl

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7,98 (s, Pyrazol-H); 7,69 (s, NH₂); 7,24 (q, J = 1,0, Thiazol-H); 5,52 (s, CH₂); 2,34 (d, J = 1,0, Me)

d) R = 2-Nitro-phenyl [C₁₃H₁₀N₆O₄S; M_r = 346,32]

MS (ESI⁺): 347 [M+H]⁺

¹H-NMR (DMSO-d₆): 8,0, 7,98 (2s, 2H); 7,89-7,86, 7,79-7,56 (2m, 6H); 5,57 (s, CH₂).

Stufe 5: Synthese der Thiazolyl-methyl-pyrazole der Formel (I)

Eine Lösung von 1 mmol der Nitroverbindungen der Formel (V) aus Stufe 4 wird in 5 ml einer 1:1-Mischung aus Tetrahydrofuran/Isopropanol 6 Stunden lang an 50 mg 10% Pd/C bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach der Reduktion filtriert man über Kieselgur (Hyflo SuperCel) direkt in 2 ml 3,3 M ethanolische Salzsäure und läßt im Eisbad rühren. Die ausgefallenen Produkte sind farblos bis blaßrosa; man saugt ab und trocknet unter Sauerstoffausschluß im Vakuum. Die Ausbeuten liegen zwischen 60-85%.

Nachfolgend sind analytische Daten exemplarisch ausgewählter Thiazolyl-methyl-pyrazole der Formel (I) wiedergegeben:

- 1a)** R= Phenyl [Hydrochlorid: $C_{13}H_{13}N_5S \cdot xHCl$; $M_r = 271,34 \cdot xHCl$]
MS (APCI⁺): 272 [M+H]⁺
- 1b)** R= 4- Aminophenyl [Hydrochlorid: $C_{13}H_{14}N_6S \cdot xHCl$;
 $M_r = 286,35 \cdot xHCl$]
MS (APCI⁺): 287 [M+H]⁺, 205
¹H-NMR (D₂O): 7,93, 7,46 (AB, J = 8,7, 4H); 7,82 (s, 1H); 7,55 (s, 1H); 5,56 ppm (s, CH₂)
- 1c)** R= 4-Methoxyphenyl [Hydrochlorid: $C_{14}H_{15}N_5OS \cdot xHCl$;
 $M_r = 301,37 \cdot xHCl$]
MS (ESI⁺): 302 [M+H]⁺
¹H-NMR (D₂O): 7,64, 6,95 (AB, J = 8,9, 4H); 7,55 (s, 1H); 7,53 (s, 1H); 5,52 (s, CH₂); 3,77 ppm (s, OMe)
- 1d)** R= 4-Fluorophenyl [Hydrochlorid: $C_{13}H_{12}FN_5S \cdot xHCl$;
 $M_r = 289,33 \cdot xHCl$]
MS (APCI⁺): 290 [M+H]⁺, 259
- 1e)** R= Methyl [Hydrochlorid: $C_8H_{11}N_5S \cdot xHCl$; $M_r = 209,27 \cdot xHCl$]
MS (ESI⁺): 210 [M+H]⁺
¹H-NMR (D₂O): 7,55 (s, 1H); 7,37 (q, J = 1,0, 1H); 5,62 (s, CH₂); 2,41 ppm (d, J = 1,0, Me)
- 1f)** R= 2,4-Dimethoxyphenyl [Hydrochlorid: $C_{15}H_{17}N_5O_2S \cdot xHCl$;
 $M_r = 331,39 \cdot xHCl$]
MS (APCI⁺): 332 [M+H]⁺, 301, 276, 250.
- 1g)** R= 2-Aminophenyl [Hydrochlorid: $C_{13}H_{14}N_6S \cdot xHCl$;
 $M_r = 286,35 \cdot xHCl$]
MS (ESI⁺): 287 [M+H]⁺
¹H-NMR (D₂O): 7,95 (s, Pyrazol-H); 7,87-7,84 (m, Thiazol-H); 7,56-7,42 (m, 4H); 5,60 ppm (s, CH₂)

- 1h) R= 3-Amino-4-chlorophenyl [Hydrochlorid: $C_{13}H_{13}ClN_6S \cdot xHCl$;
 $M_r = 323,82 \cdot xHCl$
MS (APCI+): 321, 323 $[M+H]^+$

Beispiel 2: Haarfärbemittel mit einem basischen pH-Wert

In 10 ml der nachfolgend angegebenen Basisrezeptur werden jeweils 0,25 mmol der in den nachfolgenden Tabellen 1-8 genannten Pyrazole der Formel (I) gelöst.

80,00 g	Ethanol
100,00 g	Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
90,00 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
3,00 g	Ascorbinsäure
4,00 g	Natriumsulfit
ad 1000,00 g	Wasser, entmineralisiert

In gleicher Weise werden jeweils 0,25 mmol der in den nachfolgenden Tabellen 1-8 genannten Kupplersubstanzen in 10 ml der Basisrezeptur gelöst.

Unmittelbar vor der Anwendung werden jeweils 10 g Pyrazollösung mit 10 g Kupplerlösung miteinander vermischt. Zu dieser Mischung gibt man anschließend 20 g einer 6%igen Wasserstoffperoxid-Lösung und erhält nach dem Durchmischen die gebrauchsfertigen Färbelösungen.

Die so erhaltenen gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittel werden anschließend auf gebleichte Tierhaare aufgetragen. Nach einer

Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C werden die Haarsträhnen mit einem Farbpflegeshampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Die erhaltenen Farbnuancen besitzen eine gut sichtbare Transparenz. Die entsprechenden L*a*b*-Werte sind in den folgenden Tabellen 1-8 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Entwickler = 1-[(4-Phenyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (1a)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	38,44	36,67	19,99	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	50,30	39,89	42,33	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	26,82	31,23	2,06	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	32,56	20,94	-25,81	blau

Tabelle 2: Entwickler = 1-[[4-(4-Aminophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid (1b)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	33,96	35,54	17,61	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	48,74	42,31	42,95	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	26,41	30,54	1,54	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	29,03	20,70	-26,44	blau

Tabelle 3: Entwickler = 1-[[4-(4-Methoxyphenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (1c)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	44,45	33,90	18,43	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	56,03	36,89	42,12	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	32,51	30,50	2,53	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	39,39	19,81	-26,36	blau

Tabelle 4: Entwickler = 1-[[4-(4-Fluorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (1d)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	42,07	35,04	20,02	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	55,24	40,35	45,24	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	29,45	31,80	3,17	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	35,89	21,56	-27,26	blau

Tabelle 5: Entwickler = 1-[(4-Methyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (1e)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	34,13	40,31	20,95	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	48,92	44,70	46,64	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	25,19	34,96	4,32	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	26,89	26,28	-27,77	blau

Tabelle 6: Entwickler = 1-[[4-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid (1f)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	50,44	36,12	18,51	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	60,49	33,89	33,62	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	38,18	29,19	7,31	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	41,91	19,34	-25,56	blau

Tabelle 7: Entwickler = 1-[[4-(2-Aminophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid (1g)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	32,44	36,75	18,81	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	45,02	43,73	41,33	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	23,50	30,27	2,67	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	25,25	20,78	-24,20	blau

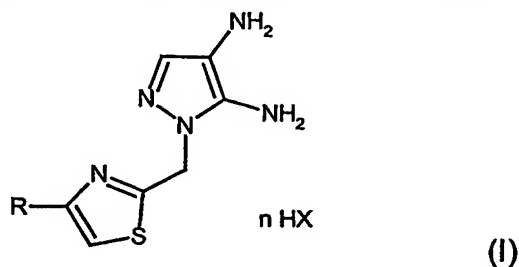
Tabelle 8: Entwickler = 1-[[4-(3-Amino-4-chlorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid (1h)

Kuppler	L	a	b	Farbe
3-Aminophenol	48,93	36,51	20,57	rotviolett
5-Amino-2-methyl-phenol	58,84	34,52	40,39	orange
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol x 2HCl	38,25	26,95	3,27	violett
3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	45,30	17,35	-21,56	blau

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen - soweit nicht anders angegeben- Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. 4,5-Diaminopyrazole der allgemeinen Formel (I)



worin **R** eine geradkettige oder verzweigte eine C1-C6-Alkylgruppe, eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine einfach oder mehrfach substituierte Phenylgruppe darstellt, worin die Substituenten an der Phenylgruppe unabhängig voneinander ausgewählt werden können aus einem Halogenatom, einer C1-C6-Carbonsäureestergruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochenen geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer Hydroxyethoxygruppe, einer Dihydroxypropoxygruppe oder einer Nitrilgruppe.

2. 4,5-Diaminopyrazol gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 1-[(4-Phenyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid, 1-[[4-(4-Aminophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid, 1-[[4-(4-Methoxyphenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid, 1-[[4-(4-Fluorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid, 1-[(4-Methyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid, 1-[[4-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid, 1-[[4-(2-Aminophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid,

1-[[4-(3-Amino-4-chlorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Trihydrochlorid, 1-[[4-(4-Chlorophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid, 1-[[4-(4-Bromophenyl)-1,3-thiazol-2-yl]methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid, 1-[[4-(4-Trifluoromethyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid und 1-[[4-(*t*-Butyl-1,3-thiazol-2-yl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol-Dihydrochlorid.

3. Farbträgermasse auf der Basis von Oxidationsfarbstoffvorstufen, dadurch gekennzeichnet dass sie mindestens ein 4,5-Diamino-pyrazol der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2 enthält.

4. Farbträgermasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie das 4,5-Diamino-pyrazol der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent enthält.

5. Farbträgermasse nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens eine Kupplersubstanz und/oder eine zusätzliche Entwicklersubstanz und/oder einen direktziehenden Farbstoff enthält.

6. Mittel zur Färbung von Keratinfasern, welches durch Vermischen einer Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine Farbträgermasse gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5 verwendet wird.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ist.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel in eine Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:3 miteinander vermischt werden.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
10. Verfahren zur Herstellung von 4,5-Diaminopyrazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass (2E/Z)-3-anilino-2-nitro-2-propennitril mit Hydrazino-essigsäure-ethylester cyclisiert wird, sodann durch Aminolyse der Estergruppe die Carbonamidgruppe erzeugt wird, anschließend mittels Lawesson's Reagenz die Umwandlung zur Thioamid-Funktion erfolgt, aus der sich die Seitenketten-Heterocyclen durch Umsetzung mit entsprechenden Halogenomethyl-arylketonen aufbauen lassen und abschließend die Nitrogruppe am Pyrazolring reduziert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D417/06 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 236 460 A (WELLA AG) 4 September 2002 (2002-09-04) paragraph '0001! paragraph '0008! ----	1-10
A	WO 94/08969 A (WELLA AG ; NEUNHOEFFER HANS (DE); GERSTUNG STEFAN (DE); CLAUSEN THO) 28 April 1994 (1994-04-28) page 3, paragraph 6 -page 5, paragraph 3 ----	1-10
A	WO 94/08970 A (WELLA AG ; NEUNHOEFFER HANS (DE); GERSTUNG STEFAN (DE); CLAUSEN THO) 28 April 1994 (1994-04-28) page 6, paragraph 1 ----	1-10
A	EP 0 891 971 A (WELLA AG) 20 January 1999 (1999-01-20) the whole document -----	1-10

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

4 May 2004

Date of mailing of the International search report

14/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zellner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/000943

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1236460	A	04-09-2002	DE 10109807 A1 AT 254904 T BR 0200572 A DE 50101030 D1 EP 1236460 A1 JP 2002322155 A US 2002170125 A1	05-09-2002 15-12-2003 10-12-2002 08-01-2004 04-09-2002 08-11-2002 21-11-2002
WO 9408969	A	28-04-1994	DE 4234885 A1 BR 9305675 A WO 9408969 A1 EP 0618902 A1 ES 2060574 T1 JP 7502542 T US 5663366 A	21-04-1994 20-12-1994 28-04-1994 12-10-1994 01-12-1994 16-03-1995 02-09-1997
WO 9408970	A	28-04-1994	DE 4234887 A1 BR 9305676 A WO 9408970 A1 EP 0618903 A1 ES 2061428 T1 JP 7502541 T US 5534267 A	21-04-1994 20-12-1994 28-04-1994 12-10-1994 16-12-1994 16-03-1995 09-07-1996
EP 0891971	A	20-01-1999	DE 19730412 C1 BR 9802439 A DE 59810127 D1 EP 0891971 A1 JP 11071532 A US 5865855 A	03-12-1998 18-01-2000 18-12-2003 20-01-1999 16-03-1999 02-02-1999

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000943

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D417/06 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 236 460 A (WELLA AG) 4. September 2002 (2002-09-04) Absatz '0001! Absatz '0008!	1-10
A	WO 94/08969 A (WELLA AG ; NEUNHOEFFER HANS (DE); GERSTUNG STEFAN (DE); CLAUSEN THO) 28. April 1994 (1994-04-28) Seite 3, Absatz 6 -Seite 5, Absatz 3	1-10
A	WO 94/08970 A (WELLA AG ; NEUNHOEFFER HANS (DE); GERSTUNG STEFAN (DE); CLAUSEN THO) 28. April 1994 (1994-04-28) Seite 6, Absatz 1	1-10
A	EP 0 891 971 A (WELLA AG) 20. Januar 1999 (1999-01-20) das ganze Dokument	1-10

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. Mai 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

14/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zellner, A

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000943

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1236460	A	04-09-2002	DE 10109807 A1	05-09-2002
			AT 254904 T	15-12-2003
			BR 0200572 A	10-12-2002
			DE 50101030 D1	08-01-2004
			EP 1236460 A1	04-09-2002
			JP 2002322155 A	08-11-2002
			US 2002170125 A1	21-11-2002
WO 9408969	A	28-04-1994	DE 4234885 A1	21-04-1994
			BR 9305675 A	20-12-1994
			WO 9408969 A1	28-04-1994
			EP 0618902 A1	12-10-1994
			ES 2060574 T1	01-12-1994
			JP 7502542 T	16-03-1995
			US 5663366 A	02-09-1997
WO 9408970	A	28-04-1994	DE 4234887 A1	21-04-1994
			BR 9305676 A	20-12-1994
			WO 9408970 A1	28-04-1994
			EP 0618903 A1	12-10-1994
			ES 2061428 T1	16-12-1994
			JP 7502541 T	16-03-1995
			US 5534267 A	09-07-1996
EP 0891971	A	20-01-1999	DE 19730412 C1	03-12-1998
			BR 9802439 A	18-01-2000
			DE 59810127 D1	18-12-2003
			EP 0891971 A1	20-01-1999
			JP 11071532 A	16-03-1999
			US 5865855 A	02-02-1999